

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-10556

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/36	1 0 2 C
53/86	Z A B			Z A B
B 0 1 J 23/889			B 0 1 J 23/84	3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-197869

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁目1番23号

(72) 発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 永野 一彦

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 菅谷 俊宏

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物除去方法

(57) 【要約】

【目的】 効率良くNOXを除去することを目的とする。

【構成】 窒素酸化物含有ガス導入管、アンモニアガス導入管が接続されかつ加熱手段を備えた窒素酸化物の吸着剤および還元分解触媒を充填した装置において、先に窒素酸化物含有ガスを導入して窒素酸化物が飽和量に達するまで吸着させ、後加熱手段を作動させて吸着した窒素酸化物を脱着させると同時にアンモニアガスを導入してアンモニア、窒素酸化物の還元分解反応を行うことを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】窒素酸化物含有ガス導入管、アンモニアガス導入管が接続されかつ加熱手段を備えた窒素酸化物の吸着剤および還元分解触媒を充填した装置において、先に窒素酸化物含有ガスを導入して窒素酸化物が飽和量に達するまで吸着させ、後加熱手段を作動させて吸着した窒素酸化物を脱着させると同時にアンモニアガスを導入してアンモニア、窒素酸化物の還元分解反応を行うことを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大気中或いは各種煙道排気中に含まれる低濃度の窒素酸化物を効率よく除去する方法に関するものである。さらに詳しくは、高速道路のトンネルや駐車場における自動車の排ガス中の NO_x の除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 NO_x は代表的な大気汚染物質であり、これまで多くの処理技術が提案されているが、特に低濃度 NO_x の処理に関しては活性炭を初めとする多数の吸着剤が提案されている。しかしながら、これらのいずれの吸着剤においてもそれらが吸着能を発揮する期間が有限であるため、吸着剤のとりかえあるいは再生等を行わなければならない、吸着装置のメンテナンスに多大の労力及び費用が必要になると言う問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明に係る欠点を解消するためになされたものであり、コンパクトな装置で効率より低濃度 NO_x を処理することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための、本発明に係る方法とは、窒素酸化物含有ガス導入管が接続されかつ加熱手段を備えた窒素酸化物の吸着剤および還元分解触媒を充填した装置において、先に窒素酸化物が飽和量に達するまで吸着させ、後加熱手段を作動させて吸着した窒素酸化物を脱着させると同時にアンモニアガスを導入してアンモニア、窒素酸化物の還元分解反応を行うことを特徴とする窒素酸化物除去方法である。

【0005】上記、 NO_x 吸着剤、脱硝触媒は、それぞれ NO_x に対して吸着性能及びアンモニア- NO_x 還元活性を有する公知の成分の少なくとも1種以上の組み合わせによって構成される。 NO_x に対して吸着性能を有するものとしては、ニッケル、銀、銅、鉄、コバルトなどの酸化物及びゼオライトなどが挙げられる。又、 NO_x のうち吸着しにくい NO を酸化して吸着しやすい NO_2 として、上記酸化物への吸着効率をあげるための補助剤として、マンガンの酸化物、とりわけ本発明者らが平成7年5月29日に出願しているようなγ-二酸化マンガンなども挙げることが出来る。このγ-二酸化マンガンは、市販の炭酸マンガンを $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ におい

て焼成し、酸処理することにより、又硝酸マンガンと過マンガン酸カリを反応させて水洗乾燥させることによって得ることが出来る。

【0006】又、本発明に係る窒素酸化物還元分解触媒としては NH_3 を用いた選択還元用の触媒として用いられる公知の触媒を挙げることが出来る。これらはより詳しくは、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素などの酸化物及びゼオライトなどから選ばれる少なくとも1種以上の担体に、周期律表Ib、IIb、IIIIa、IIIIb、IVa、IVb、Va、VIa、VIIa又はVIII族の元素の酸化物から選ばれる少なくとも1種以上の活性種を担持させて成るアンモニアSCR用脱硝触媒であり、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CoO}-\text{TiO}_2$ 、 CuO/TiO_2 、 ZnO/TiO_2 、 NiO/TiO_2 、 WO_3/TiO_2 、 MoO/TiO_2 、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 V_2O_5 /酸型ゼオライトなどの二元触媒及び $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ などの三元触媒を挙げることが出来る。

【0007】上記、 NO_x に対して吸着性能を有し、同時にアンモニア- NO_x 還元活性を有する公知の成分の組み合わせとしては、 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ /ゼオライト、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ /ゼオライトなどを、より好適なものとしてはこれらにγ-MnO₂を加えた $\text{NiO}/\gamma\text{-MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\gamma\text{-MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}/\gamma\text{-MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ /ゼオライト、 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NiO}/\gamma\text{-MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ /ゼオライトなどを例示することが出来る。

【0008】本発明の NO_x 吸着剤層-窒素酸化物還元分解触媒層加熱手段は、 NO_x 吸着剤層、窒素酸化物還元分解触媒層前段にヒーターを設置してもよいが、他の方法としては、これら NO_x 吸着剤触媒が、通電によって加熱可能な担体に担持されていることによってもよい。上記吸着剤及び触媒が担持される担体は、これに担持した吸着剤及び触媒を加熱するために発熱する性能を有することが必要であって、例えば①それ自体が発熱する発熱基材を用いたもの、②吸着剤及び触媒と共に発熱のための導電性材料を付着させた基材、③吸着剤及び触媒と共に発熱のための導電性材料を付着させたハニカム成形体などが挙げられる。これらの基材はいずれも両端に導電線を接続して通電し、基材自体または導電性材料を発熱させるようにしたものである。このように「加熱可能な担体」とは、担体自体が発熱する場合のほか、担体に付着させた導電性材料が発熱する場合も含んでいる。

【0009】①前記発熱基材としては、多数の細孔（径

が $30\mu\text{m}$ 以上)を有する薄い金網や金属板等の通気性基材が挙げられる。細孔を有する金属板としては、例えば穿孔加工やラス加工したものなどである。これらは、種々の構造体を作ることが可能であるが、そのうち最も一般的なものは、ハニカムあるいはコルゲート状に加工した金属担体である。使用可能な金属材料としては、例えば鉄、コバルト、モリブデン、チタン、ジルコニウム、クロム、銀、金、銅、ニッケル、スズなどの金属単体、ステンレス鋼を含む種々の鉄合金、銅合金、ニッケル合金、スズ合金、クロム合金などの合金が挙げられる。

【0010】②吸着剤及び触媒と共に発熱のための導電性材料を付着させた基材を用いる場合、前記基材としては、例えばポリエステル等の有機繊維、シリカ繊維、ガラス繊維などから作った織布、さらにポリエステル繊維、セラミックファイバー、カーボンファイバーなどの不織布が挙げられる。これらの基材は通気性を有し、かつ 100°C 以上なかつく 150°C 以上の耐熱性を有しているものが好ましい。かかる基材に付着させる導電性材料としては、例えばグラファイト、カーボンファイバー、炭化ケイ素、銀、ニッケルクロム合金、クロムアルミニウム合金、ステンレスなどが挙げられる。これらの導電性材料は粉体、ウイスキー状、短繊維状などの種々の形状で使用する事ができる。又、導電性材料の基材への付着量は約 $20\sim 60\%$ であるのが好ましく、これよりも付着量が少なく十分な導電性が得られないので発熱が不充分となり、又これよりも多いときは吸着剤及び触媒表面でのアンモニアと吸着剤及び触媒との接触が阻害されるおそれがある。付着方法としては、吸着剤及び触媒と共に導電性材料を含有したスラリーに基材を浸漬して付着させる方法のほか、不織布基材の場合にはその抄成時に触媒及び導電性材料を付着させる方法などが使用可能である。

【0011】③吸着剤及び触媒と共に発熱のための導電性材料を付着させたハニカム成形体を用いる場合、吸着剤及び触媒、導電性材料及び成形材料を均一に混合したのち、ハニカム形に押出成形するか、あるいは成形材料のみを使用してハニカム形に成形後、吸着剤及び触媒及び導電性材料を浸漬等により付着させる。成形体はそのままでも使用可能であるが、さらに焼成して成形材料を炭化すると、より導電性を向上させることができる。導電性材料としては、前記②と同じ導電性材料が使用可能である。又、成形材料としては、例えばメチルセルローズ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルなどが挙げられる。又、押出性を改良するために、上記成形材料に粘土などの可逆性材料を加えてもよい。ハニカム成形体内での導電性材料の含有率は約 $30\sim 70\%$ であるのが好ましく、これよりも含有量が少なく十分な発熱が得られず、又これよりも多いと吸着剤及び触媒表面でのアンモニアと吸着剤及び触媒との接触

を阻害するおそれがある。

【0012】本発明の加熱手段により、脱着再生時に NO_x 吸着剤-触媒層に供給される温度は $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。温度が上記範囲よりも低い場合には吸着剤の脱着再生が不十分となり好ましくない。又、温度が上記範囲より高くなると、吸着剤-触媒層の変質がおこり、吸着性能及び脱硝性能そのものが阻害されるおそれがあり好ましくない。又、これら加熱手段は、後述するように後流側でのアンモニア- NO_x 還元反応の熱源の供給手段とし可能であることはもちろんである。

【0013】本発明のアンモニア- NO_x 還元反応が効率的に行われるためには、ヒーターあるいは前述した NO_x 吸着剤-脱硝触媒加熱装置によってガス温度を $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ に加熱することが必要である。この温度が上記範囲より低い場合には、反応が十分でなく、又、温度が上記範囲より高い場合には、アンモニアの酸化による NO_x の発生、或いは触媒成分の変質なども起こる場合もあり好ましくない。

【0014】本発明による触媒あるいは吸着剤は従来知られている成形方法によってハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形に際し、成形助剤、成形補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。またあらかじめ成形された基材上にウォッシュコート法等によって被覆担持させることもできる。さらに従来知られているその他の吸着剤の調製法によることもできる。

【0015】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

A. NO_x 吸着-脱硝触媒の調製

和光純薬製特級硝酸マンガ $\text{N}121$ 、 8g を 20ml のイオン交換水に溶解した硝酸マンガ N 水溶液を和光純薬製特級過マンガ N 酸カリ 40g を 2000ml のイオン交換水に溶解した過マンガ N 酸カリ水溶液に攪拌下で滴下し、約 30 分にて反応を終えその後、濾過、イオン交換水にて水洗を行い 61g の $\gamma\text{-MnO}_2$ 乾燥物を得た。この時比表面積 $204\text{m}^2/\text{g}$ であった。また最大強度を示すX線回折強度角度(2θ)は 36.9° であった。次に、和光純薬製特級炭酸ニッケル 82g を 400°C にて 3 時間焼成して酸化ニッケル 60g を得た。得られた NiO の比表面積は $131.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。さらに、比表面積が $115\text{m}^2/\text{g}$ の活性二酸化チタン 100g に V_2O_5 として 150g/l のメタバナジン酸アンモニウムのシュウ酸溶液を 66.6cc 加え、さらに適量の水を加えて、乳鉢でよく混合した後、ドライアップした。このものを 350°C で 4 時間招請した後、サンプルミルにて粉碎し、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (重量比 $10/100$)のパウダーを得た。次に、上

記 γ - MnO_2 25 gと NiO 25 g及び $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (重量比10/100) パウダー50 gに水及びガラスビーズを加えて30分間攪拌混合してスラリーとした。このスラリーをピッチ約1.8 mm壁厚0.4 mmの導電性セラミックハニカムにウォッシュコートして $\text{NiO}/\gamma\text{-MnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (重量比25/25/4.5/45.5)を0.22 g/cc担持した、加熱装置を兼ねた NO_x 吸着剤-脱硝触媒を得た。

【0016】B. 触媒評価試験

触媒評価試験は図1にそのフローシートを示すような試験装置を用いて行った。図において1は NO_x 含有ガス、2は NH_3 供給装置である。 NO_x 含有ガスは三方コック3をアンモニア閉、 NO_x 含有ガス開として、 NO_x 吸着剤-脱硝触媒層4に導入され、 NO_x メーター7で連続的にモニターされ他は排気される。 NO_x 含有ガスは、 NO_x が吸着飽和に達するまで供給される。その後、三方コックを NO_x 含有ガス閉、アンモニア開とし、 NO_x 吸着剤-脱硝触媒加熱装置5により加熱する。このときの温度は測温抵抗体6をみながら適切に調節される。同時にアンモニア供給装置よりアンモニアが供給され、加熱により脱着した NO_x は、 $\text{NO}_x\text{-NH}_3$ 選択還元反応によって分解除去される。このときの出口側の NO_x 濃度は、検知管を用いて測定した。

(試験条件)

(1) NO_x の吸着

ガス組成

NO_x 10 ppm

空気バランス

空間速度 10000 Hr^{-1}

温度 25℃

湿度 45±10%

(2) 導入アンモニアガス

ガス組成

NH_3 10 ppm

空気バランス

空間速度 10000 Hr^{-1}

温度 25℃

湿度 45±10%

(3) NO_x 吸着剤-脱硝触媒層加熱温度

100℃, 350℃

【0017】実施例1

上記触媒評価試験方法において、アンモニア- NO_x 吸着剤層加熱装置を作動し、その温度を350℃に調節して反応を行った。

【0018】実施例2

上記触媒評価試験方法において、アンモニア- NO_x 吸着剤層加熱装置を作動し、その温度を150℃に調節して反応を行った。

【0019】比較例1

上記触媒評価試験方法において NO_x 吸着剤-脱硝触媒層に予め NO_x を吸着させることなく、 NO_x 吸着剤-脱硝触媒加熱装置を作動し、その温度を350±とし、前記組成の NO_x 含有ガスおよびアンモニアを脱硝触媒に供給し反応させる。このときの空間速度を5000 Hr^{-1} および2500 Hr^{-1} とした。これは、実施例における反応が、それぞれ2系列および4系列で行われることを想定したものである。

【0020】結果は表1に示す。

【0021】

【表1】

	空間速度 (Hr^{-1})	出口側 NO_x 濃度 (ppm)
実施例1	—	0.1↓
実施例2	—	0.1↓
比較例1	5000	8.5
	2500	6.7

【0022】

【発明の効果】表1に示した如く、本発明は低濃度 NO_x を効率よく除去することが出来る。

【0023】

【図面の簡単な説明】

図1は触媒評価試験のフローシートである。

1. NO_x 含有ガス

2. アンモニア供給装置

3. 三方コック

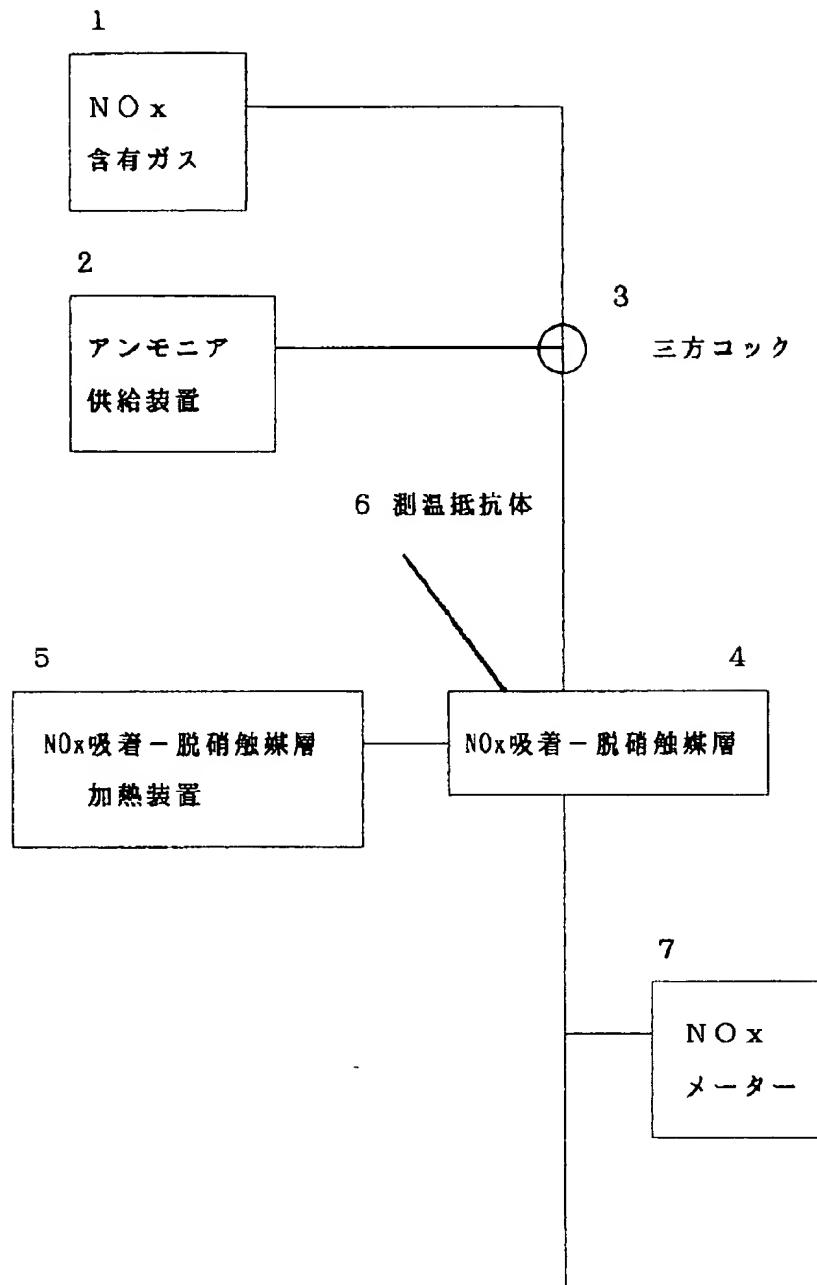
4. NO_x 吸着剤-脱硝触媒層

5. NO_x 吸着剤-脱硝触媒層加熱装置

6. 測温抵抗体

7. NO_x メーター

【図1】



Derwent Record

Em

View: Expand Details Go to: Delphion Integrated View

Tools: Add to Work File: Create new Work File

Derwent Title: Nitrogen oxide removal in tunnel or parking lot - using device contg. nitrogen oxide absorbent and redn. decomposition catalyst

Original Title: ☒ JP09010556A2: REMOVAL OF NITROGEN OXIDE

Assignee: SAKAI KAGAKU KOGYO KK Standard company
Other publications from SAKAI KAGAKU KOGYO KK (SAKI)...

Inventor: None

Accession/Update: 1997-126941 / 199726

IPC Code: B01D 53/94 ; B01D 53/86 ; B01J 23/889 ;

Derwent Classes: E36; J01;

Manual Codes: E11-Q02(Removal, effluent treatment - processes, apparatus) , E31-H01(Removal of nitrogen oxides from waste gases etc. catalytically) , E32-A02(NH3 use) , J01-E02D (Treating waste gases by catalytic methods) , N06(Molecular sieve, zeolite, special form, general)

Derwent Abstract: (JP09010556A) Process comprise introducing gas contg. NOx into a device in which absorbent of NOx and redn. decomposition catalyst are charged, then absorbing the gas onto the substance until the saturation of the gas.
Use - Used for the removal of NOx in exhaust gas of automobile in a tunnel or a parking lot.
Advantage - Low density NOx in exhaust gas can be treated efficiently by a compact device.

Images:

	空塔速度 (Hr ⁻¹)	出口側NOx濃度 (ppm)
実施例1	—	0.1↓
実施例2	—	0.1↓
比較例1	3000	8.5
	2500	8.7

Dwg.0/1

Family: PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code
☒ JP09010556A * 1997-01-14 199712 5 English B01D 53/94
Local appls.: JP1995000197869 Filed:1995-06-28 (95JP-0197869)

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
JP1995000197869	1995-06-28	REMOVAL OF NITROGEN OXIDE

Chemical Indexing Codes: Show chemical indexing codes

Specific Compound: Show specific compounds

	空塔速度 (Hr ⁻¹)	出口側NOx濃度 (ppm)
実施例1	—	0.1↓
実施例2	—	0.1↓
比較例1	3000	8.5
	2500	8.7

Numbers:

Registry Numbers: 01[M3]:1784U

Numbers:

Unlinked 1713U 1784U

Registry Numbers:

Related

Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1997-040474	C		
1 item found			

Title Terms:

NITROGEN OXIDE REMOVE TUNNEL PARK LOT DEVICE CONTAIN NITROGEN
OXIDE ABSORB REDUCE DECOMPOSE CATALYST

Pricing Current charges

Derwent Searches:	Boolean Accession/Number Advanced
--------------------------	---------------------------------------

Data copyright Thomson Derwent 2003



Copyright © 1997-2007 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)